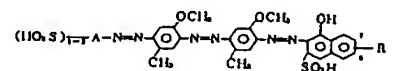


(54) POLARIZING PLATE

(11) 3-78703 (A) (43) 3.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-214947 (22) 23.8.1989
 (71) NIPPON KAYAKU CO LTD (72) SHINJI SUZUKI(2)
 (51) Int. Cl⁵. G02B1/08, G02B5/30

PURPOSE: To enhance polarizability and to improve contrast by applying a specific compd. or copper complex compd. thereof on a base material.

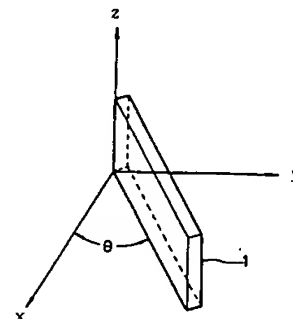
CONSTITUTION: The compd. expressed by formula I or the compd. expressed by the copper complex compd. thereof is applied on the base material. In the formula I, A denotes a benzene ring or naphthalene ring which may have a methyl group; R denotes an amino group, methyl amino group, ethyl amino group, acetyl amino group, benzoyl amino group, phenyl amino group, phenyl group, or 4-carboxyphenyl group, respectively. R is combined with the 6-th or 7-th position of a naphthalene ring. The polarizing plate in which the axes of polarization are patterned continuously in arbitrary direction and which has a high polarization rate is easily and inexpensively obt'd.

**(54) CRYSTAL WAVELENGTH PLATE**

(11) 3-78704 (A) (43) 3.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-216256 (22) 23.8.1989
 (71) MEIDENSHA CORP (72) YOSHIHIKO TAGAWA(1)
 (51) Int. Cl⁵. G02B5/30

PURPOSE: To facilitate production and to improve temp. characteristics by consisting the crystal wavelength plate of the plate cut out at the angle limited within a 120° range around the optical axis (z axis) as the axis of rotation.

CONSTITUTION: The wavelength plates of different temp. characteristics appearing in correspondence to cutting angles are selected by cutting the plate at the optical axis (z axis) as the axis of rotation and are formed of the flat plate cut out at the angle selected within the 120° range around the optical axis (z axis) as the axis of rotation. The flat plate cut out at the angle selected within the 120° range around the optical axis (z axis) as the axis of rotation is used as the wavelength plate 1 in such a manner, by which a difference generates in thermal stability as the crystal section is varied by the cutting direction, although there is no change in the refractive index (ordinary ray refractive index and extraordinary ray refractive index) as the reflecting plate. The wavelength plates having the good temp. characteristics varying variously with the specific cutting angles are easily obt'd. in this way.



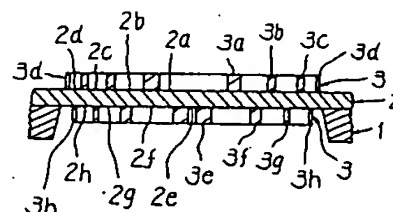
x: X-axis, y: Y-axis, z: Z-axis

(54) FRESNEL ZONE PLATE

(11) 3-78705 (A) (43) 3.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-215605 (22) 22.8.1989
 (71) NIKON CORP (72) KATSUZO MIZUNOE
 (51) Int. Cl⁵. G02B5/32, G21K1/06

PURPOSE: To suppress the degradation in efficiency at the time of enhancing the resolving power of the plate by forming specific light shielding ring bands respectively to the regions of the circular ring groups on the rear surface of a substrate facing the transmission regions of the circular ring groups.

CONSTITUTION: The respective light shielding ring bands 3a to 3d which have light shieldability and vary in diameter are concentrically formed on the surface of a transparent substrate 2 and the regions of the circular ring groups on the surface positioned in the regions exclusive of the ring bands 3a to 3d are provided as the transmission regions 2a to 2d of X-rays. The light shielding ring bands 3e to 3h are formed in the respective regions of the circular ring groups on the rear surface of the substrate facing the transmission regions 2a to 2d of the circular ring groups in such a manner as to be confined within one region at the width smaller than the width along the diametral direction of the one region. The X-rays passing the transmission regions 2a to 2d are, therefore, resolved by the light shielding ring bands 3e to 3h on the rear surface side of the substrate without narrowing the width of the respective transmission regions 2a to 2d on the front surface side of the substrate. The resolving power of the plate is enhanced in this way by maintaining the state of not degrading the efficiency as far as possible.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-78703

⑬ Int. Cl.³

G 02 B 1/08
5/30

識別記号

庁内整理番号

8106-2H
7448-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)4月3日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 偏光板

⑯ 特 願 平1-214947

⑰ 出 願 平1(1989)8月23日

⑱ 発 明 者 鈴 木 伸 治 埼玉県与野市上落合1090
⑲ 発 明 者 小 谷 淳 二 埼玉県鴻巣市ひばり野1-2-13
⑲ 発 明 者 住 谷 光 園 埼玉県浦和市白幡3-1-9-2-704
⑳ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

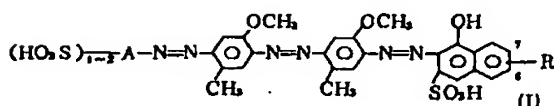
明 細 書

1. 発明の名称

偏光板

2. 特許請求の範囲

1. 下記式



〔式(I)においてAはメチル基を持つこともあるベンゼン環又はナフタレン環を、Rはアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、フェニルアミノ基又は4-カルボキシフェニルアミノ基をそれぞれ表す。なお、Rはナフタレン環の6-又は7-位に結合しているものとする。〕

で表される化合物又はこの銅錯化合物が基材に塗布されてなる偏光板。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は染料が基材に塗布されてなる偏光板に関し、更に詳しくは任意の方向に偏光性を与え、かつその偏光部分が連続的にパターン化された偏光板に関する。

従来の技術

従来、偏光板を製造する代表的な方法としては、延伸ポリビニルアルコール膜をヨウ素で着色したのち透明基板に貼着する方法がある。この種の偏光板は高い偏光度、透過率の均一性、材質の安定性において優れている。しかし、この偏光板は、延伸が通常一方向にしか出来ないため、偏光方向も一方向に限定され、円状、放射状、波状等の偏光板を製造することが出来ないという欠点がある。

従って、この種の偏光板を用いて例えば偏光軸が放射状に伸びた偏光板を得るには、扇状形に切断された、半径方向に偏光性を有する多数の偏光板を円状に貼着する等の方法を採用しなければならぬため、製作も困難であり、高価

なものとなり、且つ連続的な偏光軸をもった偏光板が得られにくいという欠点がある。

一方、ガラス、有機膜等に偏光性を直接形成させる方法としては、例えば米国特許第 2,400,877 号等に記載されている方法がある。この方法は、ガラス、或いは有機膜を予め、布、紙、パフ等でラビングしておき、その後、二色性色素をコーティングしてラビングされた方向に二色性色素を配向させる方法である。この方法は、二色性色素をコーティングする前に、ガラス、或いは有機膜にラビング処理を行い、このラビング方向に二色性色素を配向させるものであり、ラビング方向を任意に変えることにより、連続的にパターン化された、むらの少ない偏光板を形成することが出来る。しかし該米国特許記載の二色性色素を用いてガラス、或いは有機膜に偏光性を直接形成させた場合、偏光能が低く、コントラストが優れないという欠点がある。

発明が解決しようとする課題

- 3 -

本発明で用いる式(I)の化合物は通常のアゾ染料の製法に従い公知のジアゾ化、カップリングで容易に製造出来る。

即ちスルファニル酸、メタニル酸、2-メチルアニリン-4-スルホン酸、アニリン-2,4-ジスルホン酸、アニリン-2,5-ジスルホン酸、ナフチオン酸、2-ナフチルアミン-6-スルホン酸、2-ナフチルアミン-4,8-ジスルホン酸、2-ナフチルアミン-3,6-ジスルホン酸、2-ナフチルアミン-5,7-ジスルホン酸、2-ナフチルアミン-6,8-ジスルホン酸などをジアゾ化し、p-クレジジンと常法によりカップリングさせてモノアゾ化合物を製造し、これを再びジアゾ化してp-クレジジンにカップリングさせてアミノ基を持ったジスアゾ中間体を製造する。これらの中間体の製造法においてジアゾ化法はジアゾ成分の塩酸、硫酸などの鉱酸水溶液またはけん濁液に亜硝酸ナトリウムなどの亜硝酸塩を混合するという順法によるか、あるいはジアゾ成分の中性乃至弱アルカ

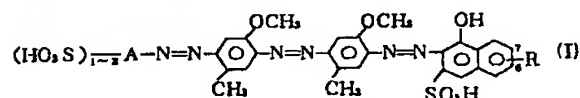
- 5 -

リ性が高く、コントラストに優れ、任意の方向に偏光性を与え、偏光部分が連続的にパターン化された、むらの少ない偏光板が望まれている。

課題を解決するための手段

本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、本発明に至った。

即ち、本発明は式(I)



[式(I)においてAはメチル基を持つこともあるベンゼン環又はナフタレン環を、Rはアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、フェニルアミノ基、フェニル基又は4-カルボキシフェニル基をそれぞれ表す。なお、Rはナフタレン環の6-又は7-位に結合しているものとする。]で表される化合物又はこの銅錯化合物で表される化合物を塗布してなる偏光板を提供する。

- 4 -

リ性水溶液に亜硝酸塩を加えておき、これと鉱酸を混合するという逆法によってもよい。ジアゾ化の温度は-10~40℃が適当である。

カップリングはアミン類の塩酸、酢酸などの酸性水溶液と上記ジアゾ液を混合し中和してpH 3~7にすればよい。カップリングの温度は-10~40℃が適当である。

生成したアミノアゾ化合物はそのまま或は酸析や塩析により析出させろ過して取り出すか、所望なら溶液又はけん濁液のまま次のジアゾ化工程へ進むこともできる。

ジアゾニウム塩が難溶性でけん濁液となっている場合はろ過してプレスケーキとして次のジアゾ化工程で使うこともできる。

この様にして得た中間体のジスアゾ化合物をジアゾ化し、J-酸、r-酸、N-メチルJ酸、N-エチルJ酸、N-メチルr酸又はN-フェニルJ酸、N-フェニルr酸、N-アセチルJ酸、N-ベンゾイルJ酸などにアルカリ性でカップリングさせて式(I)の水溶性染料が得られる。

- 6 -

上記においてジアゾ化法は前記の順法によっても良いがアミノアゾ化合物が酸性では溶解性が著しく小さい場合には逆法による方が好ましい。ジアゾ化の温度は0～40℃が適当である。ジアゾ液はけん濁液となっているが、これをそのまま使うことも、伊過してジアゾニウム塩のプレスケーキを取り出すこともできる。

カップリングはカップリング成分のアルカリ水溶液に前記ジアゾニウム塩のけん濁液またはジアゾニウム塩を少量ずつ添加する。この際液がpH 8～11を保つ様必要に応じアルカリを添加する。アルカリとしてはナトリウム、カリウム、リチウムなどの炭酸塩、アンモニア、モノ、ジ、トリエタノールアミンなどのアミンの使用が好ましく、これ以外にナトリウム、カリウムなどの水酸化物や重炭酸塩を併用してもよい。また必要に応じビリジンや尿素などの通常のカップリング促進剤を添加してもよい。

カップリングの温度は-10～40℃が適当である。カップリング終了後必要に応じ塩化ナ

トリウムまたは／および塩化カリウムを加えて塩析して取り出す。

又式(I)の水溶性染料の銅錯塩を得るには通常の方法に依ればよい。即ち式(I)の水溶性染料を水溶液中、硫酸銅、塩化銅、酢酸銅などの銅塩と通常70～110℃に加熱する。この際必要に応じアンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ビリジンなどの有機アミンを添加することも出来る。

式(I)で表される化合物は通常ナトリウム塩として利用するが、それらは遊離酸として、或いはカリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミン類、エタノールアミン類の塩としても利用することが出来る。

式(I)で表される化合物は単独で使用されるほかそれら同志あるいは他の染料と配合することにより種々の色相を有する偏光板を製造することが出来る。

本発明の偏光板は、一般的には予めラビング

- 7 -

- 8 -

処理を施した基材上に、式(I)で表される化合物を含有した溶液を塗布することにより得られる。

本発明の偏光板に用いられる基材としては、ガラスの他、トリアセチルセルローズフィルム（以下TACフィルムという）、ジアセチルセルローズフィルム、セルローズアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、塩化ビニールフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリカーボネートフィルム、アクリル系フィルム等が用いられるが、これらのうち好ましいものとしては、TACフィルム、ポリエステルフィルム等を挙げることができる。これらの基材は場合により、コロナ処理、シランカップリング処理等の表面処理を行ってから用いることが出来る。

ラビング材としては、布、紙、皮革、綿、フェルト、パフ等を、場合によりクレイ、ジルコニア、アルミナ等の研磨剤と共に用いることが

出来る。また、ラビングの程度はラビング剤によって異なるが、ラビングの回数は1～30回が望ましい。

式(I)で表される化合物を溶解するための溶剤としては水及び水と混合しうる有機溶剤類が適し、その具体例としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン；ジメチルホルムアミド等の単独又は二種以上の混合溶剤を挙げることが出来る。

式(I)で表される化合物を溶解すべき濃度は溶媒により異なるが、0.5～10%（重量比）が望ましい。更に、場合により界面活性剤等の添加剤を加えることが出来る。

式(I)で表される化合物溶液を基材に塗布する塗布法としては例えば、バーコーター、スプレー、ロール等のコート法にて塗布出来る。コート時の温度は通常0～80℃、好ましくは25

- 9 -

- 10 -

～40℃である。乾燥温度は25～120℃、好ましくは50～80℃である。

このようにして製造される偏光板はそのまま使用される他、耐久性を要求される分野においてはポリエステル、塩化ビニール、トリアセチルセルローズ、アクリル樹脂、ポリエーテルスルホン等の支持フィルムを接合したり、特殊アクリル樹脂等でコーティングして高耐久性の偏光板として使用に供される。

本発明の偏光板は各種ディスプレイ、装饰材料、透過防止、フィルター等に用いることができる。

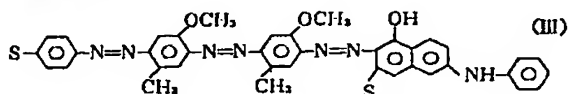
実施例

以下実施例により本発明を更に詳しく説明する。尚、実施例において部は重量部を表し、スルホン酸基は遊離酸の形で表すものとする。

また、Sは $\text{SO}_3\text{H}(\text{Na})$ を表すものとする。なお極大吸収波長 λ_{max} での偏光率 $\rho(\text{max})$ はその波長での平行位透過率 $T_{\parallel}(\text{max})$ 、直行位透過率 $T_{\perp}(\text{max})$ を用いて次式によって定義される。

-11-

ジアゾ化終了後過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えて分解したのちこのジアゾニウム塩の懸濁液をN-フェニルJ酸3.15部を10%炭酸ナトリウム水溶液600部に溶解した液中に約20℃で滴下してカップリングさせた。2時間かきまぜたのち塩化ナトリウム90部を加えて塩析し一夜かきまぜてからろ過し、3%塩化ナトリウム水溶液で洗い、乾燥して次式で表されるトリスアゾ染料72部を得た。



この染料を5部、非イオン性界面活性剤エマルゲン920(花王アトラス社製)0.05部を水95部に加え、加熱溶解後冷却し、濾過して不溶解分を除去することにより染料溶液を得た。

一方、TACフィルム(厚さ80μ)の全面を縦方向にフェルトで10回シレングし、その後一定間隔で横方向に20回ラビングした後、水洗、乾燥した。得られたフィルム上に前記染料溶液をバ

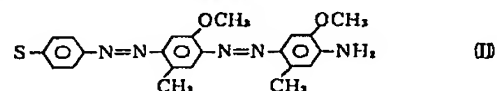
-13-

$$\rho(\text{max}) = \sqrt{\frac{T_{\parallel}(\text{max}) - T_{\perp}(\text{max})}{T_{\parallel}(\text{max}) + T_{\perp}(\text{max})}} \times 100(\%)$$

実施例中、部は重量部を示す。

実施例 1.

2-メチル-5-メトキシ-4-アミノアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム34.3部(1/10モル)を水300部にかし濃塩酸25部と亜硝酸ナトリウム6.9部を加えてジアゾ化し、この中へp-クレシジン13.7部を塩酸水溶液にかして加えたのち、酢酸ナトリウムを加えてpH4まで中和してカップリングさせた。反応終了後ろ過して次式で表されるジスアゾ化合物47.5部を含むプレスケーキを得た。



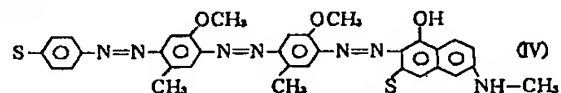
このプレスケーキを温水2000部中に水酸化ナトリウムで中和して溶解し、その中に亜硝酸ナトリウム8部を加えた溶液を、5%塩酸溶液400部中に約20℃で滴下してジアゾ化した。

-12-

コーターで塗布した後、60℃で乾燥することによって偏光板を得た。得られた偏光板の極大吸収波長 λ_{max} は600nm、単板透過率 $T_{\parallel}(\text{max})$ は38.0%、この時の $\rho(\text{max})$ は78.0%であった。

実施例 2.

水95部、イソプロピルアルコール5部の混合溶媒に式



で表される染料を3部加え、加熱溶解後冷却し、濾過して不溶解分を除去することにより染料溶液を得た。

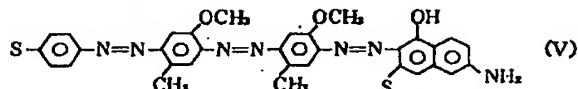
一方、TACフィルム(厚さ80μ)の全面を縦方向に工業用ワイピング材キムワイブ(十條キムバリー社製、ワイパーS-200)で10回ラビングし、その後一定間隔で横方向に20回ラビングした後、水洗、乾燥した。得られたフィルム上に前記染料溶液をバコーターで塗布した後60℃で乾燥することによって偏光板を得た。

-14-

得られた偏光板の極大吸収波長 λ_{\max} は 585 nm、
 単板透過率 $T_1(\max)$ は 38.5%、この時の $\rho(\max)$
 は 77.5% であった。

実施例 3.

水 100 部 配 式



で表される染料を 5 部、非イオン性界面活性剤エ
 マルゲン L-70 (花王アトラス社製) 0.05 部を
 加え、加熱溶解後冷却し、濾過して不溶解分を除
 去することにより染料溶液を得た。

他方、TAC フィルム (厚さ 80 μ) を実施例 2
 と同様にくらびングした後、水洗、乾燥した。得ら
 れたフィルム上に前記染料溶液をバーコーターで
 塗布した後、熱風ドライヤーで 40℃ で乾燥する
 ことによって偏光板を得た。

得られた偏光板の極大吸収波長 λ_{\max} は 580 nm、
 単板透過率 $T_1(\max)$ は 40.0%、この時の $\rho(\max)$
 は 75.8% であった。

-15-

実施例 4 ~ 20.

実施例 1 において使用された式 III の染料に替
 えて第 1 表に示す染料を用いた他は実施例 1 と同機
 の方法により偏光板を得た。得られた偏光板の極
 大吸収波長 λ_{\max} 、単板透過率 $T_1(\max)$ 、 $\rho(\max)$
 を表にした。

-16-

表 1

実施例	構 造 式	λ_{\max} (nm)	T_1 (%)	ρ (%)
4		600	39.5	77.2
5		620	40.0	72.5
6		600	38.0	78.0
7		595	38.0	77.7
8		595	39.3	76.5

-17-

-21-

実施例	構 造 式	λ_{\max} (nm)	T_1 (%)	ρ (%)
9		600	38.0	73.8
10		605	37.0	75.0
11		605	38.0	74.8
12		585	37.5	77.3
13		600	38.0	76.5

-18-

実施例	構 造 式	λ_{\max} (nm)	T_1 (%)	ρ (%)
14		585	40.0	75.0
15		600	41.0	73.5
16		600	37.0	77.5
17		590	37.5	77.4
18		595	37.5	76.5

-19-

-22-

実施例	構 造 式	λ_{\max} (nm)	T_1 (%)	ρ (%)
19		620	39.0	73.0
20		620	39.5	72.0
21		635	37.0	73.5
22		630	37.0	73.0

-20-

発明の効果

偏光軸が任意の方向に、かつ連続的にパターン化された高い偏光率を有する偏光板が容易にかつ安価に製造出来るようになった。

特許出願人 日本化薬株式会社

-21-

-23-